

**ORGANIC FLUORESCENT SUBSTANCE FOR EL ELEMENT OF ORGANIC THIN FILM**

**Patent number:** JP2008288  
**Publication date:** 1990-01-11  
**Inventor:** ISHIKO MASAYASU; others: 01  
**Applicant:** NEC CORP  
**Classification:**  
- international: C09K11/06; H05B33/14  
- european:  
**Application number:** JP19880158140 19880628  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP2008288**

**PURPOSE:** To obtain the title fluorescent substance usable for inexpensive full color indication of large area, useful for a light source of plane, display, etc., consisting of a metallic complex containing a compound of 2,2'-bipyridine with formed condensed ring as a ligand.

**CONSTITUTION:** The title fluorescent substance consists of a metallic complex comprising one or more of Al, Be, Mg, Ca, Zn, Cd, Cr, Ni, Bi, In, Tl, Ti, Sn, V, Rh, lead, iron, silver, copper, Sr, Ba, Sc, Ga, Y and Co, containing a compound of 2,2'-bipyridine with one or more formed condensed rings as a ligand.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-8288

⑬ Int. Cl.

C 09 K 11/06  
H 05 B 33/14

識別記号

Z

庁内整理番号

7215-4H  
7254-3K

⑭ 公開 平成2年(1990)1月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 有機薄膜EL素子用有機蛍光体

⑯ 特 願 昭63-158140

⑰ 出 願 昭63(1988)6月28日

⑱ 発 明 者 石 子 雅 康 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑲ 発 明 者 谷 垣 勝 己 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
⑳ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
㉑ 代 理 人 弁理士 館野 千恵子

明 細 書

1. 発明の名称

有機薄膜EL素子用有機蛍光体

2. 特許請求の範囲

(1) 2,2'-ビピリジンに縮合環が少なくとも1以上形成された無置換またはフェニル基置換の化合物を配位子とする金属錯体で構成されてなることを特徴とする有機薄膜EL素子用有機蛍光体。

(2) 金属錯体を構成する中心金属は、アルミニウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、カドミウム、クロム、ニッケル、ビスマス、インジウム、タリウム、チタン、スズ、バナジウム、ロジウム、鉛、鉄、銀、銅、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、コバルトのうちの少なくとも1種である請求項(1)記載の有機薄膜EL素子用有機蛍光体。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、有機薄膜EL素子用有機蛍光体に関し、さらに詳しくは平面光源やディスプレイ等に利用される有機薄膜EL素子用の有機蛍光体に関するものである。

[従来の技術]

有機物質を原料としたEL(電界発光)素子は、安価な大面積フルカラー表示素子を実現するものとして注目を集めている。この有機EL素子は、一時期、活発に研究されたものの、ZnS:Mn系の無機薄膜EL素子に比べて輝度が低く、特性劣化も激しかったため実用に到らなかった。また、その駆動電圧がDC 100V程度と高かったことも実用化への障害になっていた。

ところが、最近有機薄膜を2層構造にした新しいタイプの有機薄膜EL素子が報告され、強い関心を集めている(アブライド・フィジックス・レターズ、51巻、913ページ、1987年)。報告によれば、この有機薄膜EL素子は、第1図に示すように蛍光性金属キレート錯体を有機蛍光体薄膜層4に、アミン系材料を電荷注入層3に使用して2

層構造とし、これを透明電極2および背面電極5で挟むことにより、明るい緑色発光を得たことが開示されており、6~7Vの直流電圧印加で数百 $\text{cd/m}^2$ の輝度を得ている。また、最大発光効率 $1.5 \text{ lm/W}$ と、実用レベルに近い性能を持っている。

【発明が解決しようとする課題】

前述したように、有機蛍光体薄膜と有機電荷注入層との多層構造をした有機薄膜E1素子は、非常に明るい緑色発光が得られており、この素子を特徴づける有機蛍光体薄膜材料は、トリス(8-オキシキノリナト)アルミニウムである。この材料を使用すれば、ほぼ実用的な緑色発光素子が得られる。

一方、フルカラー表示をするためには他に赤と青の発光が必要であるが、問題はフルカラー化するために必要な有機薄膜E1素子用有機蛍光体が、現在のところ、ないことである。例えば、他の発光色を示す材料としてアントラセン等が報告されているが、これを有機蛍光体として使用した有機

薄膜E1素子の発光は非常に弱く、実用レベルではなかった(例えば、シン・ソリッド・フィルムズ、94巻、171ページ、1982年、およびジャパニーズ・アプライド・フィジックス、27巻、1269ページ、1988年)。従ってフルカラー有機薄膜E1素子の実用化には是非とも新しい有機蛍光体物質が必要であるにもかかわらず、従来の有機蛍光体の中には適当な物質がなかった。

本発明は、以上述べたような従来の事情に対処してなされたもので、実用レベルでフルカラー表示の可能な有機薄膜E1素子用有機蛍光体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

本発明は、2,2'-ビピリジンに縮合環が少なくとも1以上形成された無置換またはフェニル基置換の化合物を配位子とする金属錯体で構成されることを特徴とする有機薄膜E1素子用有機蛍光体である。

ここで、前記金属錯体を構成する中心金属としては、アルミニウム、ベリリウム、マグネシウム、

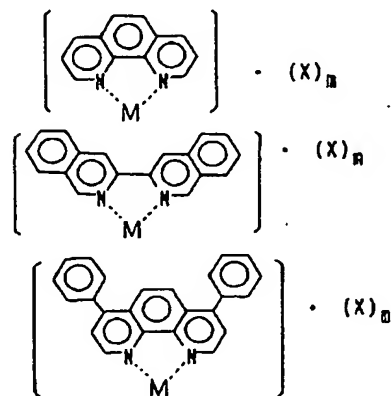
カルシウム、亜鉛、カドミウム、クロム、ニッケル、ビスマス、インジウム、タリウム、チタン、スズ、バナジウム、ロジウム、鉛、鉄、銀、銅、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、コバルトのうちの少なくとも1種であることが好ましい。

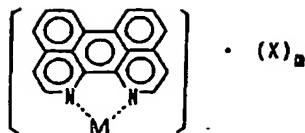
本発明は、2,2'-ビピリジンに配位子とする金属錯体が特に強い発光を示すという知見に基づいてなされたものである。即ち、前記の金属錯体は、窒素原子の孤立電子対が金属電子上に分極することにより錯体の最低励起一重項状態および最低励起三重項状態が非常に純粋な $\pi-\pi^*$ 励起状態に近くなっているために強い発光が得られていると考えられ、従って、錯体構造部分を保持しておけば、E1素子における発光強度は保持されることが予想される。

本発明者等は以上の考えのもとに、フルカラー化が可能な新しい有機薄膜E1素子用有機蛍光体を探索した結果、上記の構成で特徴づけられる有機蛍光体が、強いE1発光強度を示すことを見い

出した。この有機蛍光体は、その発光波長を、2,2'-ビピリジンに配位子とする金属錯体の発光波長から長波長側へ変化させることができ、フルカラー化が可能である。配位子である縮合環を有する化合物としては、2,2'-ビキノリン、オルソフェナントロリン、4,7-ジフェニル-オルソフェナントロリン等が挙げられる。

次に、本発明による有機蛍光体の例としていくつかの一般式を示す。





(式中、Mはn価の金属イオン、Xは n/m価の陰イオンを示す)

本発明の有機薄膜EL素子用有機蛍光体としては、亜鉛を中心金属とする2価錯体が望ましかった。ただし、中心金属を変化させることにより、さらに基本の発光波長を微妙に変化させることも可能である。

本発明において、電荷注入層として用いられる物質は、例えば有機化合物としては、ホール移動層として芳香族アミンおよび芳香族ポリアミン化合物が挙げられ、電子移動層としてキノン構造を有する化合物、テトラシアノキノジメタンならびにテトラシアノエチレン等を挙げることができる。また、無機化合物の電荷注入層としては、P型あるいはN型のIV族、III-V族、II-VI族化合物半導体等を挙げることができる。電荷注入層として

にシフトしていた。

#### 実施例2

硝酸亜鉛・6水塩と3倍等量のオルソフェナントロリンをエタノールに溶解させ、この溶液を3時間、還流状態で反応させた。得られた錯体は水-エタノール溶液から再結晶した。

次いで、ガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として800Åの1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを蒸着し、その後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として500Å蒸着した。その上に、負電極としてマグネシウム/アルミニウム合金を蒸着した。得られた有機薄膜EL素子の発光特性を調べたところ、0.03mW/cm<sup>2</sup>の発光が3mA/cm<sup>2</sup>で得られた。発光色は黄緑色であり、母体の2,2'-ビビリジン錯体と比較して、その発光波長は長波長側にシフトしており、実施例1と比較してさらに長波長側にシフトしていた。

#### 実施例3

硝酸亜鉛・6水塩と3倍等量の4,7-ジフェニル

用いられる有機物あるいは無機物は、これらの化合物の中より必要に応じて選んで用いることができる。

#### 【実施例】

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

#### 実施例1

硝酸亜鉛・6水塩と3倍等量の2,2'-ビキノリンをエタノールに溶解させ、この溶液を3時間、還流状態で反応させた。得られた錯体は水-エタノール溶液から再結晶した。

次いでガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として800Åの1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを蒸着し、その後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として500Å蒸着した。その上に、負電極としてマグネシウム/アルミニウム合金を蒸着した。得られた有機薄膜EL素子の発光特性を調べたところ、0.03mW/cm<sup>2</sup>の発光が3mA/cm<sup>2</sup>で得られた。発光色は緑色であり、母体の2,2'-ビビリジン錯体と比較して、その発光波長は長波長側

にシフトしていた。

次いで、ガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として800Åの1,1-ビス(4-N,N-ジトリルアミノフェニル)シクロヘキサンを蒸着し、その後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として500Å蒸着した。その上に、負電極としてマグネシウム/アルミニウム合金を蒸着した。得られた有機薄膜EL素子の発光特性を調べたところ、0.03mW/cm<sup>2</sup>の発光が3mA/cm<sup>2</sup>で得られた。発光色はオレンジ色であり、母体の2,2'-ビビリジン錯体と比較して、その発光波長は長波長側にシフトしており、実施例2と比較してさらに長波長側にシフトしていた。

#### 実施例4

硝酸マグネシウム・6水塩と10倍等量の2,2'-ビキノリンをエタノールに溶解させ、還流状態で6時間反応させた。得られた錯体は水-エタノール

ル溶液から再結晶した。

次いで、ガラス基板上に形成された透明電極上に電荷注入層として 800Å の N,N'-メタメチルフェニルベンジジンを蒸着した後、上記の手順で得られた金属錯体を有機蛍光体層として 500Å 蒸着した。その上に、負電極としてマグネシウム／アルミニウム合金を蒸着した。得られた有機薄膜 EL 素子の発光特性を調べたところ、 $0.03 \text{ mW/cm}^2$  の発光が  $3 \text{ mA/cm}^2$  で得られた。発光色は緑色であった。

#### 〔発明の効果〕

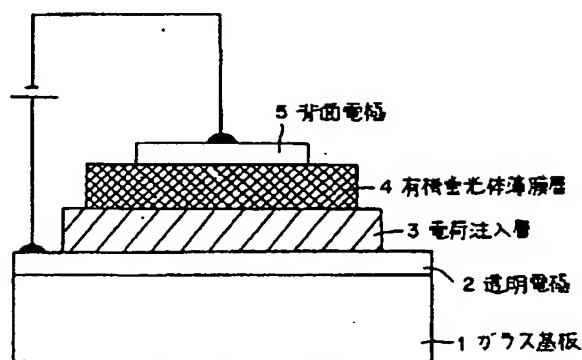
以上説明したように、本発明による有機薄膜 EL 素子用有機蛍光体を用いれば、良好な発光効率を変化させることなく、発光波長を変化させることができるので、有機薄膜 EL 素子のフルカラー化に極めて有用である。このように本発明により有機薄膜 EL 素子を実用レベルまで引き上げることができ、安価でかつ大面積のフルカラー表示素子の提供が可能になり、その工業的価値は高い。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は代表的な有機薄膜 EL 素子の断面図である。

- |         |            |
|---------|------------|
| 1…ガラス基板 | 2…透明電極     |
| 3…電荷注入層 | 4…有機蛍光体薄膜層 |
| 5…背面電極  |            |

代理人 弁理士 館 野 千 恵 子



第 1 図